

# بنزیه کردن پوسته شلتوک برنج و بررسی ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های به دست آمده از آن با پلی استایرن و پلی کاپرولاکتون

جمشید محمدی روشنده\*<sup>+</sup>، پیمان پوراسماعیل سلاکجانی، کامل اخلاصی کرج

گیلان، رضوانشهر، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده فنی کاسپین

**چکیده:** در مرحله اول این پژوهش، پوسته شلتوک برنج (*Rice Husk*) به عنوان یک ماده ارزان قیمت و طبیعی تحت واکنش بنزیه شدن قرار گرفت و برای اطمینان از انجام واکنش، از نمونه بنزیه شده طیف فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) گرفته شد. پیک‌های ظاهر شده در این طیف نشان داد که گروه‌های بنزیه به‌طور موفقیت آمیزی با گروه‌های هیدروکسیل پوسته شلتوک برنج واکنش داده است. بررسی ویژگی‌های گرمایی نمونه بنزیه شده با استفاده از آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA) نشان داد که پوسته شلتوک برنج بنزیه شده دارای پایداری گرمایی بیشتری نسبت به پوسته شلتوک برنج می‌باشد. در مرحله بعد، پوسته شلتوک برنج بنزیه شده با درصد‌های گوناگون پلی استایرن و پلی کاپرولاکتون در حلال کلروفرم مخلوط شد و پس از حل شدن کامل در اثر تبخیر حلال از آنها فیلم تهیه شد. ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های تهیه شده با آزمون کشش بررسی شد. با استفاده از مقایسه مقاومت کششی، درصد کشش و مدول الاستیسیته یانگ نمونه‌ها، اثرهای افزایش پوسته شلتوک برنج بنزیه شده به کامپوزیت‌های پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون بررسی شد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، افزودن پوسته شلتوک برنج بنزیه شده از ۱۰ تا ۴۰ درصد وزنی به کامپوزیت‌ها منجر به بهتر شدن ویژگی مکانیکی شد.

**واژه‌های کلیدی:** بنزیه کردن، پوسته شلتوک برنج، پلی استایرن، پلی کاپرولاکتون، ویژگی‌های مکانیکی، کامپوزیت.

**KEY WORDS:** Benzilation, Rice husk, Polystyrene, Polycaprolactone. Mechanical properties, Biocomposites.

## مقدمه

زیست تخریب پذیر به‌ویژه در کامپوزیت‌های پلیمری برونند. پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر دسته ای از پلیمرهای سنتزی هستند که مانند پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر رایج، خاصیت آب‌گریزی خوبی دارند و در همین حال مانند پلیمرهای طبیعی در طبیعت جذب می‌شوند [۱، ۲]. پلی کاپرولاکتون (PCL) و پلی لاکتیک اسید (PLA) نمونه‌هایی

امروزه مواد پلیمری کاربردهای بسیاری در زندگی بشر پیدا کرده‌اند. در این میان، استفاده از کامپوزیت‌ها یکی از رایج ترین راه‌های استفاده از پلیمرها به شمار می رود. از سوی دیگر، آلودگی محیط زیست به‌عنوان یکی از مهم ترین مسائل زندگی انسان‌ها، دانشمندان را مجبور کرده است که به سمت استفاده از پلیمرهای

+E-mail: roshandeh@ut.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

شلتوک را شامل می‌شود. این ماده دارای ۳۵٪ سلولز، ۲۵٪ همی سلولز، ۲۰٪ لیگنین و ۱۷٪ خاکستر (که ۹۴٪ آن سیلیکا است) می‌باشد [۹]. وجود ۱۶ درصد سیلیکا در ساختار پوسته شلتوک برنج باعث تردی و شکنندگی آن می‌شود که این ویژگی‌ها به‌طور اجتناب‌ناپذیری به فرآورده‌های به دست آمده از آن نیز منتقل می‌شود. شاید به همین دلیل است که این ماده در هیچ پژوهشی مورد واکنش بنزیه شدن قرار نگرفته است و بیشتر به‌عنوان پرکننده برای افزایش استحکام به پلیمرها افزوده شده است.

در این پژوهش، برای اولین بار پوسته شلتوک برنج به عنوان یک ماده طبیعی و ارزان، مورد واکنش بنزیه شدن قرار می‌گیرد تا پوسته شلتوک برنج بنزیه شده با ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی مناسب به دست آید سپس، زیست پلیمر تهیه شده برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون با درصد‌های گوناگون به آن افزوده می‌شود. پلی استایرن، پلیمری سخت و شکننده است [۱۲] و این ویژگی موجب می‌شود که کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون ویژگی مکانیکی چندان دلخواهی نداشته باشد. هدف این پژوهش در این بود که چون پوسته شلتوک برنج بنزیه شده دارای گروه‌های فنیل است، در نتیجه به راحتی می‌تواند با گروه‌های فنیل همانند در ساختار پلی استایرن برهمکنش داشته باشد و موجب بهبود ویژگی‌ها و نرم شدن آن در کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون شود. از سوی دیگر ثابت شده است که سلولز بنزیه شده ترکیب پذیری خوبی با پلی کاپرولاکتون دارد [۸] در نتیجه انتظار می‌رود که با افزودن پوسته شلتوک برنج بنزیه شده به این کامپوزیت، ویژگی‌های مکانیکی جالبی برای آن به دست آید. برای رسیدن به این هدف و بررسی اثرهای نرم‌کنندگی پوسته شلتوک برنج بنزیه شده روی کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون، ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌ها با ترکیب درصد‌های گوناگون از پوسته شلتوک برنج بنزیه شده، مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

### بخش تجربی

پوسته شلتوک برنج در شهریور ۱۳۸۹، در یک برنج کوبی محلی از شهر پره سر (گیلان) تهیه شد. بعد از اینکه در دمای ۱۱۰°C در یک آون طی مدت ۲۴ ساعت خشک شد توسط یک خردکن نیمه صنعتی پودر شد و از الک با مش ۴۰ عبور داده شد. پلی استایرن مورد استفاده در این پژوهش از شرکت پتروشیمی تبریز

از پلیمرهای زیست تخریب پذیر سنتزی می‌باشند که در محیط زیست به مواد معدنی غیر سمی مانند آب و کربن دی اکسید تجزیه می‌شوند [۲].

یکی از پلیمرهای زیست تخریب‌ناپذیری که کاربرد زیادی در زندگی ما دارد پلی استایرن (PS) است. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های بسیاری در زمینه بهبود ویژگی‌های گرمایی و مکانیکی پلی استایرن و تخریب پذیری آن در طبیعت صورت گرفته است [۵-۳]. برای نمونه، در پژوهشی که برای بررسی ویژگی‌های گرمایی کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون صورت گرفته است، مشخص شد که این دو پلیمر ترکیب پذیری خوبی با یکدیگر دارند [۳]. از سوی دیگر، چون پلی کاپرولاکتون، پلیمری زیست تخریب‌پذیر است [۶] در نتیجه ویژگی زیست تخریب پذیری خوبی به کامپوزیت می‌دهد.

دسته دیگری از پلیمرها، پلیمرهای طبیعی هستند که از میان آنها می‌توان به گروه مهم سلولز و فرآورده‌های آن اشاره کرد. سلولز یک پلیمر طبیعی خطی مقاوم است [۹-۷] که فرآورده‌های آن نیز از خاصیت مکانیکی خوبی برخوردار هستند. از این رو از مواد سلولزی در کامپوزیت سازی و به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌ها بهره می‌گیرند. به تازگی پژوهش‌های بسیاری در زمینه تهیه کامپوزیت و پلیمر از مواد و ضایعات کشاورزی به‌عنوان منبعی ارزان و فراوان از سلولز، صورت گرفته است [۱۱، ۱۰، ۷]. برای نمونه در پژوهشی که در گروه ما انجام شد، کاه برنج به عنوان یک ماده سلولزی تحت واکنش بنزیه شدن و استیله شدن قرار گرفت. پایداری گرمایی ماده تولید شده با استفاده از آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که پایداری گرمایی فرآورده به‌طور چشمگیری بیشتر از ماده اولیه است [۷]. در پژوهش دیگری، فیلم کاه برنج بنزیه شده مورد آزمون‌های مکانیکی قرار گرفت که نتیجه‌ها نشان داد این فیلم شکننده بوده و از ویژگی الاستیسیته مناسبی برخوردار نمی‌باشد. بنابراین برای بهبود ویژگی آن، کاه بنزیه شده با درصد‌های گوناگونی از پلی کاپرولاکتون به‌عنوان یک ماده با الاستیسیته بالا (به‌دلیل حضور گروه‌های متیلنی در ساختارش) مخلوط شد و نتیجه‌های به دست آمده از آزمون‌های مکانیکی نشان داد که با افزایش درصد پلی کاپرولاکتون، ویژگی‌های الاستیکی نمونه‌ها افزایش می‌یابد [۸].

یکی دیگر از ضایعات کشاورزی که موضوع پژوهش‌های اخیر بوده است پوسته شلتوک برنج می‌باشد [۱۱-۹] که ۲۰٪ وزن

جدول ۱- ترکیب درصد های مختلف از کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیه شده.

مجموع (g)	پلی استایرن (%)	پلی کاپرولاکتون (%)	پوسته شلتوک برنج بنزیه شده (%)	شماره نمونه
۲۰	۵۰	۵۰	-	۱
۲۰	۴۰	۵۰	۱۰	۲
۲۰	۳۰	۵۰	۲۰	۳
۲۰	۲۰	۵۰	۳۰	۴
۲۰	۱۰	۵۰	۴۰	۵

انجام شد. سپس لیکور موجود ظرف سر ریز و جامد باقی مانده به منظور از بین رفتن بنزیل کلرید واکنش نداده، دو بار به مدت ۳۰ دقیقه با اتانول رفلاکس شد. ماده تولید شده چندین بار با آب سرد و گرم و سرانجام یک بار با دی اتیل اتر شست و شو داده شد. و در آن خلأ به مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۱۱۰°C خشک شد. با استفاده از این روش ۱۴۰g از پوسته شلتوک برنج بنزیه شده به دست آمد.

#### تهیه کامپوزیت‌های پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیه شده

مخلوط‌های پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیه شده با ترکیب درصد‌های موجود در جدول ۱ در بخش‌های ۲۰ گرمی توزین شدند. مخلوط‌های به‌دست آمده با استفاده از حلال کلروفرم در دمای ۷۰°C و با دور ۶۰۰rpm به مدت ۱۰ دقیقه به طور کامل با یکدیگر مخلوط شده و محلول شفاف به‌دست آمد. در مرحله بعد، فیلم کامپوزیت به روش قالب‌گیری بر روی سطح صاف شیشه‌ای به دست آمد و برای از بین رفتن حلال به مدت ۲۴ ساعت در آن خلأ قرار داده شد.

ضخامت نمونه‌ها با استفاده از کولیس دیجیتالی اندازه‌گیری شد و میانگین حداقل ۳ اندازه‌گیری ۲mm بود. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های کششی، نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D882 برش داده شدند و سپس با استفاده از دستگاه تست کشش (Universal Testing Machine, Model Gotech) با سرعت ۷ mm/min تحت کشش یکنواخت قرار گرفتند. برای هر نمونه میانگین نتیجه ۳ آزمایش گزارش شده است. در طول آزمایش، میانگین دمای محیط ۲۳°C و رطوبت نسبی ۵۰٪ بود. مقاومت کششی، به عنوان ماکسیمم نیروی تحمل شده توسط نمونه‌ها و کشش در هنگام شکست، با استفاده از تنش ابتدایی و نهایی

(GPPS1540GR) تهیه شد. مونومر کاپرولاکتون از شرکت مرک آلمان خریداری شد و بعد از خالص سازی توسط تقطیر در خلأ مطابق با روش گزارش شده در منابع علمی [۱۳] برای تهیه پلی کاپرولاکتون مورد استفاده قرار گرفت. بنزیل کلرید، سدیم هیدروکسید، اتانول و دی اتیل اتر، همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

طیف فروسرخ (IR) نمونه بنزیه شده و خالص پوسته برنج توسط دستگاه فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR, Bruker, Tensor27, Germany) با استفاده از مقداری نمونه، قرص KBr تهیه شد و عمل طیف‌گیری انجام گرفت. از دستگاه تست وزن سنجی گرمایی (TGA, Q50, USA) برای بررسی پایداری گرمایی پوسته شلتوک بنزیه شده و پوسته شلتوک اصلاح نشده استفاده شد. برای انجام آزمایش، ۴ میلی‌گرم از نمونه توزین و بر روی کفه‌های پلاتینی قرار داده شد. سپس جو آرگون با شدت جریان ۵۰ mL/min برقرار شد و دمای نمونه با سرعت کنترل شده ۲۰ °C/min از دمای اتاق تا ۷۰۰°C افزایش یافت.

#### واکنش بنزیه کردن پوسته شلتوک برنج

در این کار، روش بنزیه کردن که در کارهای پیشین گزارش شده است [۷، ۸] به طور جزئی اصلاح شد و به صورت زیر برای اصلاح شیمیایی پوسته شلتوک برنج به‌کار گرفته شد: ابتدا پوسته شلتوک برنج (عبور داده شده از الک با مش ۴۰) در یک آون در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا اینکه رطوبت نسبی آن به ۱-۲ درصد رسید. ۱۰۰g از آن توزین شد و به همراه ۷۰۰mL محلول سدیم هیدروکسید ۴۰٪ وزنی و ۷۰۰mL بنزیل کلرید درون یک ظرف راکتور ۲/۵ لیتری قرار داده شد. ظرف راکتور به یک همزن مکانیکی (Heidolph, Germany) و یک مبرد مجهز شد و در داخل یک حمام روغن وارد شد. واکنش بنزیه کردن، با تعداد دور هم زن ۴۰۰ rpm در دمای ۱۲۰°C به مدت ۵ ساعت

۲٫۵ لیتری و به کمک یک همزن مکانیکی که دور آن تا ۴۰۰ rpm افزایش می‌یافت انجام شد. درصد افزایش وزن در این حالت، ۴۰ درصد به دست آمد که نتیجه مناسبی به شمار می‌رفت. افزایش بازده واکنش نسبت به سامانه قبلی به دلیل تماس بهتر و بیشتر مواد اولیه با هم می‌باشد که این عمل با قدرت بیشتر همزن مکانیکی حتی در ویسکوزیته‌های بالا نیز می‌تواند ادامه پیدا کند.

#### طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

از آنجا که طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) یک روش سریع و غیر مخرب برای تشخیص گروه‌های هیدروکسیل، بنزین، اتری آلکیلی و آریلی در مواد سلولزی بنزین شده می‌باشد [۱۴]، برای تأیید بنزین شدن پوسته شلتوک برنج از این روش استفاده شد که طیف مربوطه در شکل ۱ آمده است.

در این طیف، باندهای ظاهر شده در  $1503-1456 \text{ cm}^{-1}$  و  $1612-1595 \text{ cm}^{-1}$  (ناحیه آروماتیک) و باندهای چندگانه قوی در  $3088-3030 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش‌های کششی C-H آروماتیک) مربوط به حضور حلقه‌های بنزین تک استخلافی در ساختار نمونه مورد بررسی است. باندهای مربوط به گروه‌های اتری آلکیلی در  $1056 \text{ cm}^{-1}$  و اتری آریلی در  $1214 \text{ cm}^{-1}$  و  $1256 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. جذب گروه‌های هیدروکسیل بنزین نشده نیز در حدود  $3400 \text{ cm}^{-1}$  به صورت یک پیک پهن به روشنی قابل دیدن است. پیک FTIR برای پوسته برنج اصلاح نشده در شکل ۲ نشان داده شده است. به روشنی مشخص است که گروه‌های هیدروکسیل سلولز در حدود  $3400 \text{ cm}^{-1}$  حضور دارند و پیوندهای اتری آریلی در طیف FTIR پوسته برنج بنزین نشده حضور ندارند. نتیجه‌های به دست آمده از مقایسه این طیف‌ها نشان می‌دهد که عمل بنزین کردن پوسته شلتوک برنج به موفقیت صورت گرفته است.

#### آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA)

نمودارهای مربوط به آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA) پوسته شلتوک برنج و پوسته شلتوک برنج بنزین شده به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. نمودارها نشان می‌دهند که هم پوسته شلتوک برنج و هم پوسته شلتوک برنج بنزین شده، سه مرحله تخریب گرمایی داشته‌اند. اولین مرحله کاهش وزن در نمودار پوسته شلتوک برنج که در حدود دمای  $100^\circ\text{C}$  اتفاق افتاده است می‌تواند مربوط به حذف رطوبت احتمالی باقی مانده در نمونه باشد. همچنین در این دما، زنجیره‌های گلیکوزیدی

(هنگام پاره شدن) آنها محاسبه شد. مدول الاستیسیته نمونه‌ها نیز با استفاده از شیب قسمت خطی ابتدایی نمودار تنش - کرنش آنها به دست آمد.

## نتیجه‌ها و بحث

### بنزین کردن پوسته شلتوک برنج

در این پژوهش، پوسته شلتوک برنج تحت واکنش شیمیایی با بنزین کلرید قرار گرفت. این واکنش نمونه‌ای از واکنش سنتز ویلیامسون به شمار می‌رود که شامل جایگزینی هسته دوستی یک یون آلکوکسید یا فنوکسید به جای یک یون هالید است:

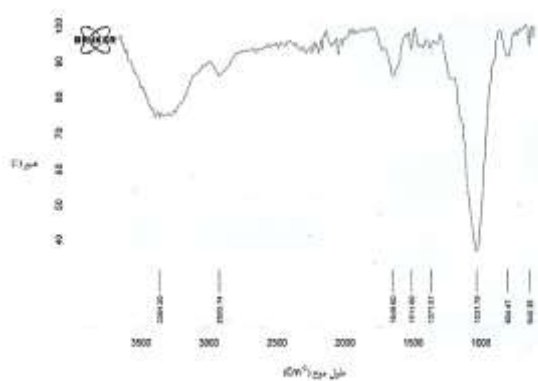
در واقع، در این واکنش اجزای اصلی پوسته شلتوک برنج شامل سلولز، همی سلولز و لیگنین که دارای گروه‌های هیدروکسیل هستند تحت واکنش بنزین شدن قرار می‌گیرند. از این رو، به دلیل وجود ناهمگنی در ترکیب شیمیایی این ماده، تعیین درجه استخلاف (DS) که به طور رایج به عنوان شاخصی برای بازده استخلاف شدن مشتق‌های سلولزی استفاده می‌شود مشکل است. در این واکنش گروه‌های کوچک هیدروژن با گروه‌های بزرگ و سنگین بنزین جایگزین می‌شوند و بنابراین وزن فرآورده زیادتیر از ماده اولیه خواهد بود. به همین دلیل برای نشان دادن اندازه بنزین شدن پوسته شلتوک برنج از درصد افزایش وزن استفاده شد که با معادله زیر تعریف می‌شود:

$$\text{درصد افزایش وزن} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

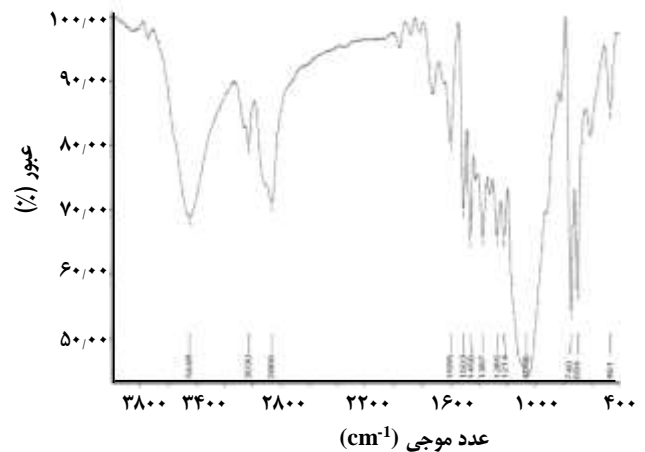
که در آن، W وزن پوسته شلتوک برنج بنزین شده و  $W_0$  وزن پوسته شلتوک برنج می‌باشد.

در شروع پژوهش، بنزین کردن پوسته شلتوک برنج در یک بالن ته گرد ۱ لیتری و با همزن مغناطیسی در اندازه‌های کوچکتر انجام گرفت اما نتیجه چندان رضایتبخش نبود و درصد افزایش وزن حدود ۲۹ درصد به دست آمد که نمایانگر درجه استخلاف کمتر است. احتمال می‌رفت که این امر دو دلیل داشته باشد. یکی حضور ۱۶ درصدی سیلیکا در ساختار ماده اولیه که در واکنش بنزین شدن شرکت نمی‌کند و دیگری عدم توانایی همزن الکتریکی در هم زدن محلول واکنشی که بتدریج با گذشت زمان بر ویسکوزیته آن افزوده می‌شد.

در ادامه به منظور تهیه پلیمری با درصد افزایش وزن و درجه استخلاف بالاتر، روش پیشین با اندکی تغییر برای واکنش بنزین کردن به کار گرفته شد. بنابراین، این واکنش در یک ظرف راکتور



شکل ۲- طیف جذب مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) پوسته شلتوک برنج.



شکل ۱- طیف جذب مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) پوسته شلتوک برنج بنزیه شده.

شلتوک برنج بنزیه شده می‌تواند به‌عنوان عاملی برای این ازدیاد مقاومت گرمایی تلقی شود. نتیجه‌های به‌دست آمده همچنین نشان می‌دهد که پوسته شلتوک برنج بنزیه شده از خاصیت ترموپلاستیکی بیشتری نیز نسبت به پوسته شلتوک برنج برخوردار می‌باشد [۱۶].

سومین مرحله تخریب گرمایی در هر دو نمودار از حدود  $400^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود که با یک شیب کمتر نسبت به مرحله دوم، تا حدود  $700^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد. تخریب گرمایی در این مرحله کمتر است و به‌طور عمده از پیرولیز فراورده‌های با فراریت کم به دست آمده از تخریب مواد گلیکوزیدی ایجاد می‌شود.

وزن باقی مانده نمونه‌ها که طبق نمودارها به صورت تخریب نشده باقی مانده است مربوط به خاکستر موجود در مواد (که اکثراً سیلیکا می‌باشد) و ناخالصی‌های احتمالی موجود در آنها می‌باشد [۱۸، ۱۷]. همانطور که از نمودارها مشخص است درصد کاهش وزن برای پوسته برنج (۶۴/۷۷ درصد) در مقایسه با پوسته برنج بنزیه شده (۸۸/۷۵ درصد) کمتر است. با در نظر گرفتن این نکته که از وزن یکسانی از نمونه‌ها تست گرفته شده است این امر می‌تواند ناشی از وزن کمتر سیلیکای موجود در نمونه پوسته برنج بنزیه شده باشد که به دلیل استفاده از سود در فرایند بنزیه کردن از نمونه خارج شده است.

### ویژگی‌های مکانیکی

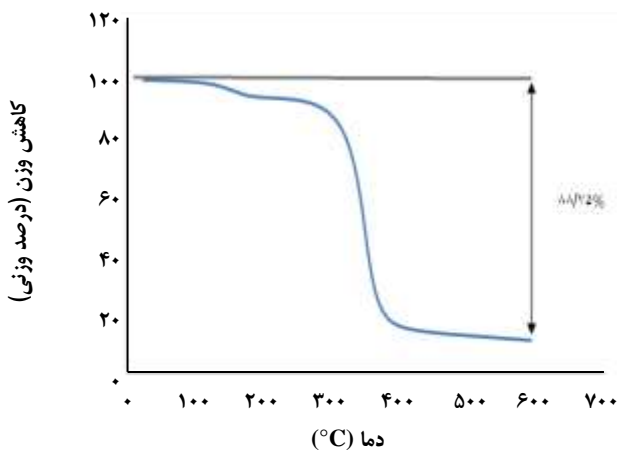
ترکیب درصد‌های گوناگون از نمونه‌های مورد بررسی در جدول ۱ آورده شده است. مقدار پلی‌کاپرولاکتون در همه نمونه‌ها ثابت بوده

شکسته شده و سرانجام درجه پلیمریزاسیون سلولز کاهش می‌یابد. اولین مرحله کاهش وزن در نمودار پوسته شلتوک برنج بنزیه شده که در حدود  $120^{\circ}\text{C}$  روی داده شاید مربوط به باقی مانده اندک بنزیل کلرید در نمونه باشد. از مقایسه دو نمودار معلوم می‌شود که در نمودار پوسته شلتوک برنج بنزیه شده (شکل ۴) تا دمای حدود  $100^{\circ}\text{C}$  کاهش وزنی دیده نمی‌شود که نشان دهنده آب گریز بودن آن است. در حقیقت، حضور گروه‌های بنزیل در ساختار نمونه بنزیه شده از نفوذ رطوبت محیط به آن جلوگیری کرده است. دومین مرحله که در واقع مهمترین مرحله کاهش وزن نمونه‌ها محسوب می‌شود می‌تواند ناشی از تبخیر آب آزاد شده در واکنش‌های آب زدایی و همچنین تبخیر مواد فرار تولید شده در اثر تخریب گرمایی زنجیره‌های گلیکوزیدی باشد. در این مرحله، همی - سلولز در  $150^{\circ}\text{C}$  -  $350^{\circ}\text{C}$ ، سلولز در  $275^{\circ}\text{C}$  -  $350^{\circ}\text{C}$  و لیگنین در  $250^{\circ}\text{C}$  -  $500^{\circ}\text{C}$  تخریب می‌شوند [۱۵]. با توجه به نمودار حرارتی TGA شاید تخریب پیوندهای اتری گروه‌های بنزیل با پیوندهای اتری اجزای ماکرومولکولی پوسته برنج همزمان بوده است. در نتیجه کم شدن وزن به دست آمده از گروه‌های بنزیل را در نمودار حرارتی نمی‌بینیم.

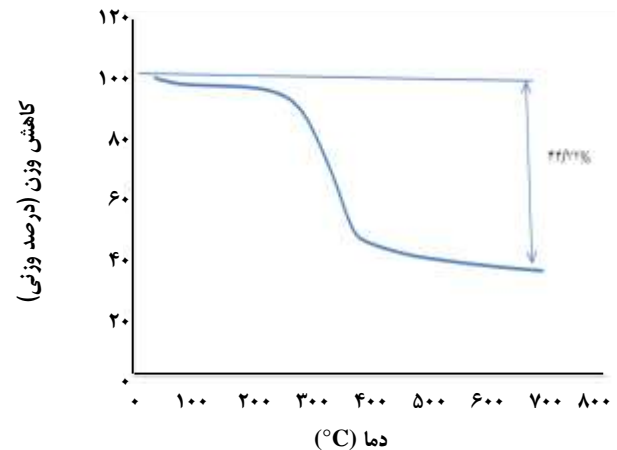
با توجه به نمودارهای مربوط به وزن سنجی گرمایی (TGA)، تخریب‌های گرمایی پوسته شلتوک برنج و پوسته شلتوک برنج بنزیه شده به‌طور میانگین و به ترتیب در دماهای حدود  $330^{\circ}\text{C}$  و  $354^{\circ}\text{C}$  روی می‌دهند و این بدان معناست که پوسته شلتوک برنج بنزیه شده دارای مقاومت گرمایی بیشتری نسبت به پوسته شلتوک برنج است. وجود حلقه‌های بنزنی در پوسته

جدول ۲- تست کشش نمونه‌های کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیه شده.

شماره نمونه	مقاومت کششی (MPa)	کشش در لحظه پاره شدن (%)	مدول الاستیسیته (MPa)
۱	$8,46 \pm 0,42$	$2,1 \pm 0,1$	$1235,21 \pm 61$
۲	$10,23 \pm 0,51$	$2,52 \pm 0,12$	$1095,73 \pm 54$
۳	$9,24 \pm 0,46$	$3,8 \pm 0,19$	$815 \pm 40$
۴	$7,82 \pm 0,36$	$5,16 \pm 0,25$	$802,49 \pm 40$
۵	$7,21 \pm 0,36$	$5,4 \pm 0,27$	$685 \pm 34$



شکل ۳- نمودار وزن سنجی گرمایی (TGA) پوسته شلتوک برنج بنزیه شده.



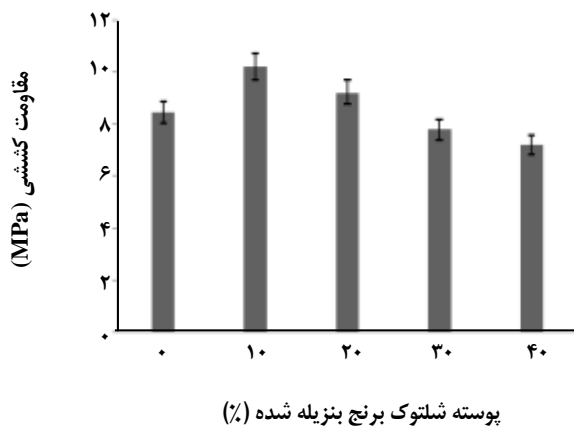
شکل ۲- نمودار وزن سنجی گرمایی (TGA) پوسته شلتوک برنج.

همان‌گونه که در نمودار مشخص است، با افزودن پوسته شلتوک برنج در نمونه پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون مقاومت کششی افزایش یافته اما با افزایش مقدار پوسته شلتوک برنج بنزیه شده در نمونه‌ها مقاومت کششی آنها پایین آمده و در نمونه دارای ۴۰٪ پوسته شلتوک برنج بنزیه شده حدود ۲۹٪ کاهش در مقاومت کششی نمونه دیده می‌شود چون پوسته شلتوک برنج بنزیه شده دارای گروه‌های فنیل است، در نتیجه به راحتی می‌تواند با گروه‌های فنیل همانند در ساختار پلی استایرن برهمکنش داشته باشد و موجب نرم شدن آن در کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون شود. همچنین قرار گرفتن زنجیره‌های بلند مولکول‌های پوسته شلتوک برنج بنزیه شده بین زنجیره‌های پلی استایرن و پلی کاپرولاکتون می‌تواند به نرم‌تر شدن کامپوزیت نهایی کمک کند. همین عامل‌ها می‌توانند دلیل بر کاهش مقاومت کششی با افزایش درصد پوسته برنج بنزیه شده باشند. شایان گفتن است که در بین نمونه‌ها، نمونه شماره ۲ (۱۰٪ پوسته شلتوک برنج بنزیه شده) دارای بیشترین مقاومت کششی بوده است.

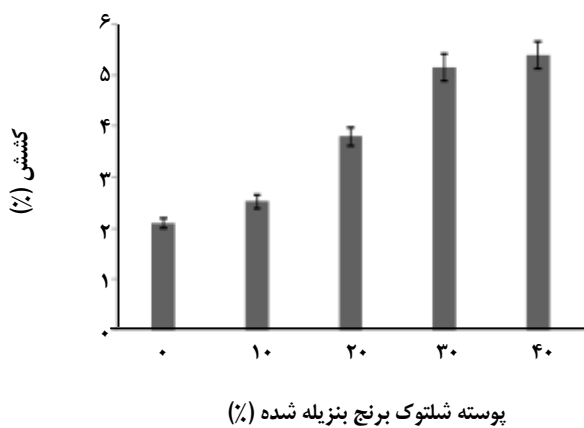
و ۵۰٪ وزن نمونه را شامل می‌شود و مقدار پلی استایرن و پوسته شلتوک برنج بنزیه شده موجود در نمونه‌ها متغیر می‌باشد. شایان گفتن است که در ابتدا نمونه‌های پلی استایرن/پوسته شلتوک برنج بنزیه شده به منظور بررسی ویژگی‌های مکانیکی آماده شد که به دلیل شکنندگی بسیار و نداشتن ویژگی‌های مکانیکی مناسب از پلی کاپرولاکتون برای بهتر نمودن آن ویژگی استفاده شده و اثر افزایش پوسته شلتوک برنج بنزیه شده روی ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه‌های به دست آمده از تست کشش کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیه شده با ترکیب درصد‌های گوناگون به طور خلاصه در جدول ۲ نشان داده شده است.

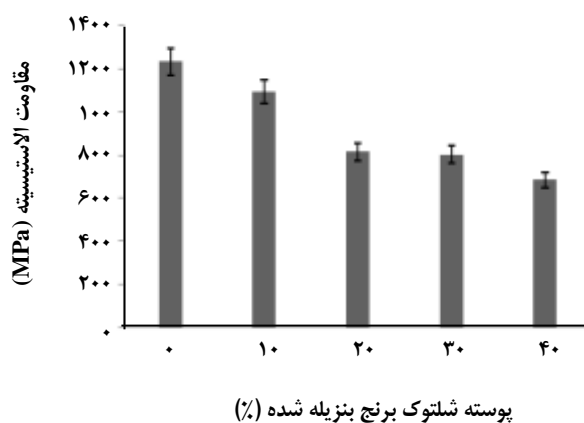
شکل ۵، مقاومت کششی نمونه‌ها را بر حسب MPa به صورت تابعی از درصد پوسته شلتوک برنج بنزیه شده موجود در نمونه نشان می‌دهد.



شکل ۵ - نمودار مقاومت کششی نمونه ها بر حسب درصد پوسته شلتوک برنج بنزیره شده.



شکل ۶ - نمودار کشش نمونه ها بر حسب درصد پوسته شلتوک برنج بنزیره شده.



شکل ۷ - نمودار مدول الاستیسیته یانگ نمونه‌ها بر حسب درصد پوسته شلتوک برنج بنزیره شده.

شکل ۶ نمودار درصد کشش نمونه‌ها را در هنگام پاره شدن بر حسب درصد پوسته شلتوک برنج بنزیره شده نشان می‌دهد. طبق نمودار، درصد کشش نمونه‌ها با افزوده شدن مقدار پوسته شلتوک برنج بنزیره شده و کم شدن مقدار پلی استایرن، زیاد می‌شود. زیاد شدن کشش نمونه‌ها نشان دهنده نرم‌تر شدن آنهاست [۲۰، ۱۹]. همان گونه که پیش‌تر اشاره شد، زنجیرهای بلندپوسته شلتوک برنج بنزیره شده در بین زنجیرهای پلی استایرن و پلی کاپرولاکتون قرار گرفته و باعث نرم‌تر شدن نمونه‌ها و در نتیجه بیشتر شدن کشش نمونه‌ها می‌شود. همچنین برهمکنش گروه‌های فنیل پوسته شلتوک برنج بنزیره شده و پلی استایرن در بوجود آمدن این خاصیت نقش به‌سزایی دارد. از سوی دیگر پلی استایرن که پلیمری خشک و شکننده است، باعث سختی نمونه شده و با کاهش مقدار این پلیمر در نمونه‌ها می‌توان کامپوزیت‌های نرم‌تری به‌دست آورد.

در شکل ۷ نمودار مدول الاستیسیته یانگ نمونه‌ها به صورت تابعی از درصد پوسته شلتوک برنج بنزیره شده نشان داده شده است. مدول الاستیسیته نمونه‌ها با زیاد شدن مقدار پوسته شلتوک برنج بنزیره شده و کاهش مقدار پلی استایرن پایین آمده و این موضوع بیانگر این است که با افزوده شدن ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد از پوسته شلتوک برنج بنزیره شده همواره نمونه‌ها به سمت الاستیسیته بیشتر پیش می‌روند [۲۳-۲۱] به طوری که با افزودن پوسته شلتوک برنج بنزیره شده تا حدود ۴۰٪ و در نتیجه کم شدن پلی استایرن تا ۱۰٪ کامپوزیت بیشترین حالت الاستیکی را دارا می‌باشد و مدول الاستیسیته‌ی یانگ برای این نمونه ۶۸۵MPa است.

## نتیجه گیری

نتیجه‌های به دست آمده از بررسی ویژگی‌های گرمایی و مکانیکی کامپوزیت‌های تهیه شده در این پژوهش نشان می‌دهند که پوسته شلتوک برنج بنزیره شده می‌تواند پلیمر مؤثری در ساخت کامپوزیت‌ها و بهبود ویژگی‌های مکانیکی دیگر پلیمرهایی که سازگاری خوبی با این ماده دارند، باشد. با توجه به این ویژگی، با اضافه شدن پوسته شلتوک برنج بنزیره شده به کامپوزیت پلی استایرن/پلی کاپرولاکتون/پوسته شلتوک برنج بنزیره شده، مقاومت نمونه و کشش آن افزایش و همچنین مدول الاستیسیته یانگ نمونه کاهش یافت که این شاهدهی بر افزایش الاستیسیته نمونه می‌باشد. در مجموع می‌توان به این نتیجه رسید که افزایش مقدار پوسته شلتوک برنج بنزیره شده در نمونه باعث بهتر شدن

می‌شود. انتظار می‌رود که بتوان از این فراورده برای تولید ورقه‌ها، فیلم‌ها و یا دیگر فراورده‌های قالبی پلیمری استفاده نمود.

### قدردانی

در پایان از پارک علم و فناوری گیلان برای کمک‌های مالی به این پروژه کمال تشکر را داریم.

ویژگی‌های مکانیکی آن شده است. از سوی دیگر وجود پلی‌کاپرولاکتون در کامپوزیت مورد بررسی، ویژگی‌های مناسبی از جهت سازگاری با طبیعت و زیست تخریب پذیری به کامپوزیت تولید شده می‌دهد. افزون بر این پوسته شلتوک برنج بنزیده شده، خود از مواد سلولزی طبیعی سنتز می‌شود که این امر نیز باعث استفاده بهینه از ماده طبیعی و ارزان قیمت پوسته شلتوک برنج

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۵

### مراجع

- [1] Kaplan D.I., "Biopolymers from Renewable Resources", Berlin, Springer, (1998).
- [2] Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G., Biofibres, *Biodegradable Polymers and Biocomposites: An Overview*, *Macromol Mater Eng.*, **276**: 1-27 (2000).
- [3] Mohamed A., Gordon S.H., Biresaw G., *Polycaprolactone/Polystyrene Bioblends Characterized By Thermogravimetry, Modulated Differential Scanning Calorimetry and Infrared Photoacoustic Spectroscopy*, *J. Polymer Degradation and Stability.*, **92**: 1177-1185 (2007).
- [4] Zurina M., Ismail H., Bakar A.A., *Rice Husk Powder-Filled Polystyrene/Styrene Butadiene Rubber Blends*, *Journal of Applied Polymer Science.*, **92**: 3320-3332 (2004).
- [5] Biresaw G., Carriere C.J., Willett J.L., *Interfacial Adhesion in Model Bioblends*, *Journal of Applied Polymer Science.*, **94**: 65-73 (2004).
- [6] Tokiwa Y., Calabia B.P., Gwu C.U.U., Aiba S., *Review: Biodegradability of Plastics*, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**: 3722-3742 (2009).
- [7] Mohammadi-Rovshandeh J., Sereshti H., *The Effect of Extraction and Prehydrolysis on the Thermoplasticity and Thermal Stability of Chemically Modified Rice Straw*, *Iranian Polymer Journal.*, **14**: 855-862 (2005).
- [8] Mohammadi-Rovshandeh J., *Chemical Modification of Rice Straw*, *Cellulose Chem. Technol.*, **39**: 73-84 (2005).
- [9] Razavi-Nouri M., Jafarzadeh-Dogouri F., Oromiehie A., Ershad Langroudi A., *Mechanical Properties and Water Absorption Behaviour of Chopped Rice Husk Filled Polypropylene Composites*, *Iranian Polymer Journal.*, **15**: 757-766 (2006).
- [10] Satyanarayana K.G., Arizaga G.G.C., Wypych F., *Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic Fibers-An overview*, *J. Progress in Polymer Science.*, **34**: 982-1021 (2009).
- [11] Yang H-S., Kim H-J., Son J., Park H-J., Lee B-J., Hwang T-S., *Rice-Husk Flour Filled Polypropylene Composites; Mechanical and Morphological Study*, *Composite Structures.*, **63**: 305-312 (2004).
- [12] Lin J-H., Yang A.C-M., *Super-Plastic Behavior of the Brittle Polymer Film in Multilayer Systems*, *Journal of Materials Science.*, **35**: 4231-4242 (2000).



- [13] Mohammadi-Rovshandeh J., Farnia S.M.F., Sarbolouiuki M.N., *Synthesis and Characterization of ABA Triblock and Novel Multiblock Copolymers from Ethylene Glycol, L-Lactide, and ε-Caprolactone*, *Journal of Applied Polymer Science*, **83**: 2072- 2081(2002).
- [14] Coates, J., "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In:Encyclopedia of Analytical Chemistry". John Wiley and Sons Ltd, Chichester, p. 1-25, (2000).
- [15] Kim, H-J., Eom, Y.G., *Thermogravimetric analysis of Rice Husk Flour for a New Raw Material of Lignocellulosic Fiber-Thermoplastic Polymer Composites*, *Mokchaekonghak.*,**29**: 59-67 (2001).
- [16] Kim H-S., Yang H-S., Kim H-J., Park H-J., *Thermogravimetric Analysis of Rice Husk Flour Filled Thermoplastic Polymer Composites*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,**76**: 395- 404 (2004).
- [17] Mansaray K.J., Ghaly A.E., *Thermogravimetric Analysis of Rice Husks in an Air Atmosphere*, *Energy Sources.*, **20**: 653- 663 (1998).
- [۱۸] جعفری نژاد، شهریار؛ ابولقاسمی، حسین؛ احمدی، سید جواد؛ قربانین، سهرابعلی؛ ویژگی مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلی پروپیلن-خاک رس تهیه شده با روش مخلوط مذاب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۰: ۶۱ تا ۶۷ (۱۳۹۰).
- [۱۹] محمدی، محسن؛ باریکانی، مهدی؛ بررسی اختلاط، شکل شناسی و خواص مکانیکی آمیزه های پلی اتیلن-نشاسته- پلی کاپرولاکتون، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۱۸: ۱۸۱ تا ۱۹۰ (۱۳۸۴).
- [۲۰] محراب زاده، محمود؛ کمال، موسی؛ اثر خاک‌های رس متفاوت و پلی استیرن اصلاح شده با مالئیک انیدرید بر نانو کامپوزیت‌های پلی استیرن- خاک رس، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۲۲: ۱۵۱ تا ۱۵۷ (۱۳۸۸).
- [21] Engü G.S., Demirci S., Caykara T., *Preparation, Characterization, and Surface Energetics of Hydroxypropyl Cellulose/Polyethylenimine Blends*, *Journal of Applied Polymer Science*,**114**: 2751-2754 (2009).
- [۲۲] کرد، بهزاد؛ بررسی تاثیر ذرات نانو رس بر خواص مکانیکی کامپوزیت چوب- پلاستیک حاصل از پلی اتیلن سنگین- آرد چوب، نشریه تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران، ۲۵: ۹۱ تا ۱۰۱ (۱۳۸۹).
- [۲۳] یونسی کرد خیلی، حامد؛ ربی، بهروز؛ کاظمی نجفی، سعید؛ استفاده از لیگنین کرافت به روش اختلال حلال در ترکیب ماده مرکب آرد چوب - پلی پروپیلن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۰: ۶۹ تا ۷۶ (۱۳۹۰).